

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/937149
PCT/JP00/01866

EKU
日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

27.03.00

REC'D 19 MAY 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 4月30日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第123829号

出願人
Applicant(s):

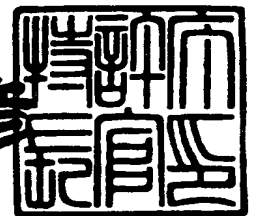
科学技術振興事業団

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 4月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3030415

【書類名】 特許願

【整理番号】 P110058

【提出日】 平成11年 4月30日

【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿

【国際特許分類】 C01G 1/02
C01G 9/02
C01G 15/00

【発明の名称】 空格子点に位置および濃度制御してドーパントを導入した化合物

【請求項の数】 3

【発明者】
【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉北区井堀 2 - 1 - 1 3 - 3 0 1
【氏名】 古曳 重美

【発明者】
【住所又は居所】 熊本県熊本市並建町 2 1 9
【氏名】 清島 隆太

【発明者】
【住所又は居所】 福岡県北九州市小倉南区山手 1 - 1 8 - 1 2
【氏名】 松嶋 茂憲

【特許出願人】
【識別番号】 396020800
【氏名又は名称】 科学技術振興事業団
【代表者】 中村 守孝

【代理人】
【識別番号】 100110168
【弁理士】
【氏名又は名称】 宮本 晴規

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 066992

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 空格子点に位置および濃度制御してドーパントを導入した化合物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $A_x B_y$ で表される結晶（式中 A は陽イオン、 B は陰イオンであり、 x と y は電氣的に中性な化学量論量比を満たす。）の空格子点に原子 C_z を導入した化合物（ C は化合物 $A_x B_y$ 結晶中の空格子位置に導入さる任意の価数のイオンを形成しうる原子であり、 z は零から、 $A_x B_y$ の空格子点濃度に対応する値までをとる。）。

【請求項2】 $A_x B_y$ が In_2O_3 であり、 C が $H, Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Hg, B, Al, Sc, Ga, Y, Ti, Ge, Zr, Pb, N, P, V, As, Nb, Sb, S, Cr, Se, Mo, Te, W, F, Cl, Mn, Br, I, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Ir, Pt, Tb$ からなる群から選択される少なくとも1つの元素であることを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項3】 $A_x B_y$ が ZnO であり、 C が H であることを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化学量論比組成の $A_x B_y$ で表される結晶（式中 A は陽イオン、 B は陰イオンである。）の空格子点に、位置制御的および／または濃度制御的に原子 C を導入することによって、電氣的、光学的、半導体特性およびこれらを組み合わせた特性などを変性した化合物に関する。

【0002】

【従来技術】

一般に、化学量論比組成 $A_x B_y$ で表される化合物結晶、例えば In_2O_3 結晶化合物は広いバンドギャップを持つ絶縁体だが、これに対して、 Sn 等の4価あるいは2価になる原子（いわゆるドナー型原子）をドーピングすることにより電気

伝導性を金属に匹敵する程度まで向上させることが提案されてきた。

そして、 In_2O_3 の薄膜は可視光透過性が高く、近赤外線から赤外光の波長領域を反射するために、その特性を利用して液晶ディスプレイや薄膜太陽電池の透明電極などとして利用されてきている。

しかしながら、前記ドーピングによる特性の修飾は、 In^{3+} 副格子点に置換固溶した Sn^{4+} や酸素空孔がドナーとして働くことによって起こるものと考えられているけれども、詳細には説明がされておらず、従って再現性および安定性についての理論的説明が難しい。この難しさは、例えば In_2O_3 結晶が複雑な結晶構造であること（図9の（I）～（III）のオクタントが同図（b）のように8つ配列した構造であり、図（a）はその3単位を配置した場合を示している。）、および単位構造中に含まれる原子数が多く、これらの原子がドーピングと関連を持っていることによる。

【0003】

そこで、本発明者等は、前記化学量論比組成の結晶化合物を再現性および安定性がよく、結晶構造中に位置的および／または濃度的に制御して原子、イオンの状態で、例えば一価イオンの Li^+ を、例えば In_2O_3 結晶に添加して所望の特性を持つ化合物を得る方法の開発が、物質設計の上で重要であると考えた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、化学量論比組成の $A \times B y$ で表される結晶（式中Aは陽イオン、Bは陰イオンである。）に、位置的および／または濃度的に制御して原子または前記原子のイオンを添加した化合物を提供すること、換言すれば、前記化学量論比組成の $A \times B y$ で表される結晶に位置的および／または濃度的に制御して原子、前記原子のイオンを添加する方法を開発することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の要旨は、一般式 $A \times B y$ で表される結晶（式中Aは陽イオン、Bは陰イオンであり、xとyは電気的中性を満たす化学量論量を満たす。）の空格子点に原子 $C z$ を導入した化合物（Cは化合物 $A \times B y$ 結晶中の空格子点に導入さる

任意の価数のイオン形成しうる原子であり、 z は零から、 A_xB_y の空格子点濃度に対応する値までをとる。)であり、好ましくは、 A_xB_y が In_2O_3 であり、 C がH、Li、Na、K、Rb、Cs、Cu、Ag、Be、Mg、Ca、Zn、Cd、Hg、B、Al、Sc、Ga、Y、Ti、Ge、Zr、Pb、N、P、V、As、Nb、Sb、S、Cr、Se、Mo、Te、W、F、Cl、Mn、Br、I、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Os、Ir、Pt、Tbからなる群から選択される少なくとも1つの元素であることを特徴とする前記化合物であり、ドーパントとして浅い準位や深い準位を作る遷移金属元素やアルカリ金属元素を導入し電気抵抗率の電界強度依存性などを改善した前記化合物であり、また、 A_xB_y が ZnO であり C がHである上記の化合物である。

【0006】

本発明者は、空格子点に原子をドーピングする方法を確立することにより、前記本発明の課題を解決したものである。例えば In_2O_3 結晶にLiを添加することによりバリスター特性を持たせ、Cu等の金属を添加することにより導電性を改善するといったように、ドーピング原子を選択すること等により所望に特性の化合物を設計できるものである。また、 ZnO の空格子点にHをドーピングする事により電子導電性を改善するといったように、一般式 A_xB_y で表される結晶各種化合物の結晶の空格子点に例えば半径 r の原子が最密充填構造を取るときの八面体孔、四面体孔の最大半径はそれぞれ $0.4r$ 、 $0.2r$ となるが、問題とする化合物の結晶構造の幾何学的条件から制限される範囲内の原子半径を持ち、且つ所要の電子的特性を与える原子種、例えばバリスタ的特性を得たいときにはイオン結合的な s 電子系を、高い電子伝導性を得たいときには共有結合的な d 電子系をそれぞれ選ぶことになるが、それぞれを各種母体結晶中の空格子点に配置してエネルギーバンド電子構造計算を行い所期の特性を与えうるであろう原子をあらかじめ選択し、これを実際にドーピングすることにより所望する特性の化合物を設計、作製するものである。

本発明の、前記一般式で表される化合物結晶の空格子点に原子を添加することにより所望の特性の化合物を得ることの発想は全く新しいものである。

従って、従来のドーピング方法と置換型ドーピングと区別するために、侵入型ドーピン

グという。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明化合物の製造および特性を詳細に説明する。

1. In_2O_3 の結晶構造と空格子点への原子またはイオンのドーピング。

In_2O_3 の結晶系は酸化スカンジウム型に属する。

図9に結晶を構成する原子が占める位置を示す。 In_2O_3 結晶の8aや16cは空サイトであり（例として図9に8aサイトを影付の大きな○で示した。）。この位置に種々の原子または該原子のイオン、例えば Li^+ イオンを、位置制御、濃度制御して導入でき、 Li の導入により完全結晶と比較して、いずれの空サイトに入れた場合にも価電子帯と伝導帯間のエネルギーギャップが減少することがわかった。また、このようなイオンをドーピングした化合物はバリスター特性があることが確認された。

【0008】

【実施例】

実施例1

$\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Li}_x$ ($x = 0-1.0$)の化合物を合成し、 In_2O_3 への Li 添加の効果を確認する。

1. 前記化合物の合成

InCl_3 を蒸留水に溶解させ、モル比で $[\text{Li}] / [\text{In}_2\text{O}_3] = 0-1.0$ となるように Li^+ (LiCl 化合物として加える)を添加し、室温で24時間攪拌した。この溶液を乾燥した後、酸素気流中で900℃、1時間焼成した。

得られた粉末について、走査型電子顕微鏡 (SEM) により組織観察を行い、X線回折法により生成相の同定と格子定数の決定を行なった。

In_2O_3 立方格子の格子定数は10.116 Åから10.163 Åに増大し、光吸収エネルギーが2.72 eVから2.68 eVに減少した。

$x = 0.5-1.0$ の範囲では格子定数と光吸収エネルギーはそれぞれ一定 (10.163 Åと2.68 eV) であった。

強結合近以エネルギーバンド計算より、 In_2O_3 結晶の8aや16c空サイト

にLiを導入すると、完全結晶と比較して、いずれも価電子帯と伝導帯間のエネルギーギャップが0.2～1.1 eV減少することがわかった。

これは、Li添加による光学ギャップの減少を支持している。

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0, 0.2, 1.0$) の内殻電子束縛エネルギーに変化は認められなかった。しかし、Li添加量の増大に伴う価電子帯全域にわたるスペクトル強度の増大が認められ、これは8aサイトや16c空サイトに2個Liを導入したバンド計算とよく一致していた。

【0009】

図1(a)～(d)に $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0, 0.2, 1.0$) の二次電子(SEM)像を示す。 $x=0$ では、約0.8 μm 程度の微粒子が鎖状に連なっており、全体として無配向的に分布している。 $x=0.2$ では、約1.5 μm 程度の比較的大きな粒子と微細な粒子が混在して観察される。 x が0.5以上では粒径が2～3 μm と増大し、その形状は正八面体的であった。Li添加量の増加に伴う粒子径の増大は、Liが粒成長を促進していることを示唆している。

図1(e)には成長途中の八面体が捉えられており、微粒子同士が結合して八面体を形成しているのがわかる。Liが表面で溶融層を形成し、それが微粒子同士をつなぐ接着剤として作用することによって粒成長が進行しているものと考えられる。

【0010】

結晶構造

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) に関するX線回折パターンを、図2に示す。 x 値の増加とともに、回折ピークは低角側へシフトする傾向にあり、Li添加によって面間隔が広がっていることを示している。

$X=1.0$ においても、新たなピークが観察されないように Li_2O や LiInO_2 などに帰属される異相は検出されず、 In_2O_3 に帰属される回折ピークのみが観測された。

図3には面間隔から求めた各試料の格子定数を示している。

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0$) の格子定数 $a = 10.116 \text{ \AA}$ は In_2O_3 のそれ [$a = 10.117 \text{ \AA}$: M. Marezio, Acta Crystallogr., 20, 723 (1966)] と誤差範

図内で一致している。 $x = 0.3$ まではLi添加量の増加につれて格子定数 a がほぼ直線的に増大し、ベガードの法則（Vegard則：固溶体、例えば In_2O_3 ：Liとしての格子定数と溶媒、例えば In_2O_3 が純粋であったときの格子定数との差が一般に溶質原子(Li)の濃度に比例する。）

に従う傾向を示した。

In_2O_3 結晶の空間群は $Ia\bar{3}$ であり、C-希土型構造の立方晶単位格子は酸化物イオンが欠けた8個の螢石構造の単位格子の組み合わせから成る（図9参照）。C-希土型構造では8bサイトと24dサイトをIn、48eサイトをOが占有しており、8aと16cサイトは空である。Li⁺のイオン半径は0.90 Åであり、In³⁺のイオン半径：0.94 Åに近い。このため、Liは8aあるいは16cサイトに存在しているものと考えられ、この予測は In_2O_3 に対するLiの固溶限界が $x = 0.5$ 付近であることから支持される。Li⁺が8aや16cサイトに導入されると、面心立方型配列を持つIn³⁺との間に陽イオン同士の過剰な反発エネルギーが生じ、格子定数が伸長することになる。

なお、Li添加量が0.5以上では、格子定数が飽和していることから、Liは格子内だけでなく粒界にも存在すると考えられる。

【0011】

光学特性

In_2O_3 ：Li_x ($x = 0, 0.2, 1.0$)の拡散反射スペクトルを図4に示す。各試料の吸収端は約2.7 eVであり、外観は黄色味を帯びていた。これはH点とΓ点との間の間接遷移によるものであり、

この値はWeiherrらによる実験結果とほぼ一致する。図5に示すように、添加量の増加により吸収端がレッドシフトしたが、 $x = 0.5$ 以上で飽和した。

また、Li添加と共に吸収スペクトルの傾きが増大した。これは間接遷移にかかわる状態間のエネルギー差の減少と状態密度の増大によるものと推測される。

【0012】

バンド計算

エネルギーバンド計算は、Liを8aサイトあるいは16cサイトに導入し、最近接相互作用のみを考慮して実施した。 In_2O_3 完全結晶の電子状態密度を図

6④、各サイトにLiを添加した In_2O_3 結晶の全状態密度およびLi 2s軌道の部分状態密度を図6②-⑤に示している。各状態密度曲線の作成には0.2 eVの半価幅を持つGauss型関数を用いた。 In_2O_3 完全結晶ではIn 5s軌道が伝導帯の下端、O 2p軌道が価電子帯の上端をそれぞれ形成している。8aサイトの1つのサイトにLiを導入した場合図6②および2つのサイトにLiを導入した場合図6③に示すように完全結晶では見られない状態密度が伝導帯の下端や価電子帯に出現する。Liを1個導入した場合、伝導帯の下端にLi 2s反結合性軌道に起因する新しい状態密度が形成される。Liが2個の場合には、価電子帯上端から価電子帯全体にわたって新たな状態密度が現れる。図6④および⑤には16cサイトにLiを2個導入したときの In_2O_3 の状態密度を示す。8aサイトに2個のLiを導入した場合とほぼ同様の傾向が見られている。16cサイトにLiを2個導入するとき、配位数が3(Li-O)(d)の場合と比較して、6[(Li-O)×3,(Li-In)×3]の場合(e)は伝導帯下端に新しく大きな状態密度が形成され、全状態密度にも顕著な変化が生じている。

②～⑤に対応する結晶構造を図13～図15に示す。⑤の★と★★との間のエネルギー差が50 meV程度より小さければ、ドーパントは浅い順位を形成し、価電子帯準位と伝導帯の底が重なり電荷担体が空の伝導帯へ入って高い導電性を示す。

第二、第三相互作用まで含めることによりエネルギーギャップは実験値により近い値が得られると考えられる。8aサイト、16cサイトのいずれにおいても、Liを導入することにより、完全結晶では見られない状態密度が伝導帯の下端や価電子帯に生じ、エネルギーギャップが減少する傾向を示した。これは、Li添加によるエネルギーギャップの減少を支持している。これは、部分状態密度の比較からLi-O相互作用よりもIn-Liの金属-金属相互作用から生じていることがわかった。この場合のドーパントにより形成されたドナー準位と伝導帯のエネルギー差は、1.5 eVであった。

【0013】

X線光電子分光

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0, 0.2, 1.0$)のIn 3d, O 1s内殻スペクトルを図7に

示す。Li 添加量の増加にかかわらず、In 3d と O 1s 電子の束縛エネルギーに変化は認められなかった。In₂O₃:Li_x (x=0, 0.2, 1.0) の価電子帯スペクトルを図 8 に示す。Li 添加量の増大に伴い、約 1.0-8.5 eV 付近のスペクトル強度が増大した。これは、8a サイトや 16c 空サイトに 2 個 Li を導入したバンド計算と一致している。

【0014】

均一薄膜の作製

前記で得られた侵入型ドーピングを行った In₂O₃ 結晶をターゲットとして用いて、レーザーアブレーション法によりシリカガラスからなる基体上に前記結晶組成の薄膜を形成した。該薄膜について電圧-電流特性を調べたところバリスター特性を示すことが確認された。

なお、前記結晶の薄膜は、従来から In₂O₃ の薄膜を形成するのに用いられている、高周波スパッタ法、イオンビーム堆積法、ドーパント種と In の合金を原料とする電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、ドーパント種や In の低沸点金属有機化合物やハロゲン化物などを原料として用いる化学蒸気堆積 (CVD) 法など各種の方法などを採用することができ、また、真空を使わない膜の形成法である、ソルゲル法による原料を用いたスピコート法、適度な粘度を有する有機化合物と混合した原料を用いたディップ法、ドクターブレード法、印刷法なども採用可能である。

【0015】

実施例 2

ZnO への H 添加の効果を確認する。

1. 前記化合物薄膜の合成と H 添加

ZnO は六方晶ウルツァイト型結晶構造を取るもので、隣り合う四面体孔の一つは満たされておらず、実施例 1 で示した侵入型ドーピングの効果を再確認するのに好都合な物質の一つである。

本実施例では、侵入型ドーピングの効果を明らかにするために、まず絶縁性の ZnO 薄膜を薄膜を作製し、これに半導体産業で不純物ドーピングに常用されているイオン注入法を用いて H を添加する。注入 H イオン数密度による電気伝導率

の改善は、この添加したHが全元素中最小の半径を持つことや、HによるZnやOの置換が不可能なことから、上記空格子点に位置するようになった注入H原子のドーピング効果として解釈できることを示す。

具体的条件：

焼結したZnOターゲットを用い、rfマグネトロンスパッタリング法により、厚さ2マイクロメートルのZnO薄膜を堆積させる。

絶縁性（導電率は 10^{-7} S/cm 以下）のZnO薄膜を得るため、スパッタリングガスに用いるArに20vol%の酸素ガス（ O_2 ）を添加する。

勿論、基板は特に加熱せず常温で堆積を行うと、目的とする絶縁性のZnO薄膜が得られる。

膜中へのHイオン注入は、 H^+ イオンを100keVに加速して薄膜に衝突させ、膜内部に侵入させる。ドーズ量を $1 \times 10^{15} \text{ 個/cm}^2$ から一桁ずつ増加させ、 $1 \times 10^{16} \text{ 個/cm}^2$ 、 $1 \times 10^{17} \text{ 個/cm}^2$ とする。

イオン注入は回復不能の照射損傷発生を避けるため薄膜を常温の状態にして行うが、電氣的活性化のため注入後にアニールが必要であることは言うまでもない。

【0016】

ただ、本発明の侵入型ドーピングでは、通常置換型ドーピングで必要とされる400度のアニールではなく、200度と言う低温のアニールで十分な低抵抗率化が達成される。これは、格子間位置にドーパントが存在するためであり、侵入型ドーピングでは小さな活性化エネルギーで効果が実現することになる。

図10に示すように、 $1 \times 10^{16} \text{ 個/cm}^2$ 以上のドーピングにより導電率が劇的に改善され、 $1 \times 10^{17} \text{ 個/cm}^2$ のドーズ量では 10^{-7} S/cm 以下から 10^3 S/cm へと10桁の導電率増大が観測された。

このとき測定されたキャリアー密度は $3 \times 10^{21} \text{ /cm}^3$ であり、ZnO結晶の数密度 $4 \times 10^{22} \text{ /cm}^3$ と比較すると、約10%の高濃度ドーピングが実現したことになる。

この高い活性化率は、格子間位置にドーパしたHがZnO結晶中で最近接のOとO-H結合を擬似的に形成しドナーとして働き、更に小さな活性化エネルギー

で格子間位置を跳び回っていることによると考えられる。

これは図 11 に示した深さ方向の二次イオン質量分析の結果（H 濃度は界面で高く、膜中ではほぼ平坦である。界面で高い H 濃度は測定上の問題かもしれない。）からも容易に了解される。H の活性化エネルギーが大きく局在しやすい場合は、図 12 に示したように膜厚の中央付近で H 濃度のピークが認められるはずである。

【0017】

なお、前記結晶の薄膜は、従来から ZnO の薄膜を形成するのに用いられている、高周波スパッタ法のみではなく、イオンビーム堆積法やドーパント種と Zn の合金を原料とする電子ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法、ドーパント種や Zn の低沸点金属有機化合物やハロゲン化物などを原料として用いる化学蒸気堆積（CVD）法など各種の方法などを採用することができ、また、真空を使わない膜の形成法である、ゾルゲル法による原料を用いたスピコート法、適度な粘度を有する有機化合物と混合した原料を用いたディップ法、ドクターブレード法、印刷法なども採用可能である。

【0018】

なお、具体例として In_2O_3 結晶および ZnO 結晶の場合を示したが、他の結晶の空格子点への原子またはそのイオンの導入にも上記結晶薄膜の製法をそのまま乃至多少の変更を加えて採用することができる。更に、侵入ドーパ材料とし、Li、Cu および H またはこれらのイオン以外のものを用いても、前記した製法を採用することができる。

そして、得られる化合物の特性は、完全結晶構造と、該結晶への制御された濃度および／または制御された位置へのドーパ剤の添加との関係や、ドーパ材料の選択により種々のものとすることができる。

そして、得られる化合物の特性は、完全結晶構造と、該結晶への制御された濃度および／または制御された位置へのドーパ剤の添加との関係や、ドーパ材料の選択により種々のものとすることができる。

【0019】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、所望の特性の化合物を、安定的に且つ制御して得ることができる、という優れた作用・効果がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)-(d)は $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0, 0.2, 1.0$) の二次電子(走査電子顕微鏡: SEM)像、(e)は成長途中の八面体

【図2】 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0, 0.2, 0.5, 1.0$) に関するX線回折パターン

【図3】面間隔から求めた各試料の格子定数

【図4】 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0, 0.2, 1.0$) の拡散反射スペクトル

【図5】添加量と吸収端のシフトの関係

【図6】結晶における浸入型ドーパントの位置とそれに対するバンド電子構造。(a)は各サイトにLiを添加した In_2O_3 結晶の全状態密度およびLi 2s軌道の部分状態密度。(b)は8aサイトに1個(c)は2つの8aサイトにLiを添加した場合を、そして(d)および(e)は2つの16cサイトにLiを添加した、3配位の場合の In_2O_3 結晶の全状態密度およびLi 2s軌道の部分状態密度。

【図7】 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0, 0.2, 1.0$) のIn 3d (I), O 1s (II) 内殻スペクトル

【図8】 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0, 0.2, 1.0$) の価電子帯スペクトル

【図9】 In_2O_3 結晶の空間群は $Ia\bar{3}$ であり、C-希土型構造の立方晶単位格子は酸化物イオンが欠けた8個の螢石構造の単位格子の組み合わせから成る。その結晶構造を示す。

【図10】ドーパ量の異なる試料の導電率と200度でのアニール時間の関係

【図11】4時間アニールした最大ドーパ量の膜の深さ方向2次イオン質量分析結果

【図 1 2】 ランダムな粒子衝突を仮定して計算した ZnO 膜中の注入 H 原子
深さ方向分布

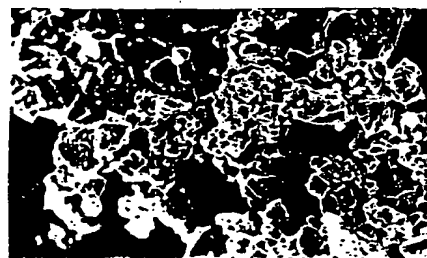
【図 1 3】 $8a$ サイトに 1 個の Li を導入した In_2O_3 の結晶構造

【図 1 4】 $8a$ サイトに 2 個の Li を導入した In_2O_3 の結晶構造

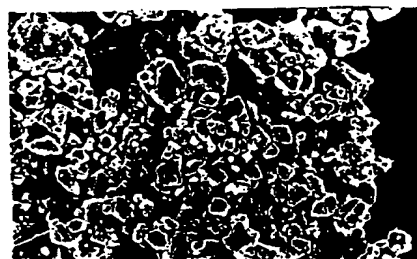
【図 1 5】 $16c$ サイトに 2 個の Li を導入した In_2O_3 の結晶構造

【書類名】 図面

【図 1】



$x = 0$ (a) $2.0\ \mu\text{m}$



$x = 0.2$ (b) $2.0\ \mu\text{m}$



$x = 0.5$ (c) $2.0\ \mu\text{m}$



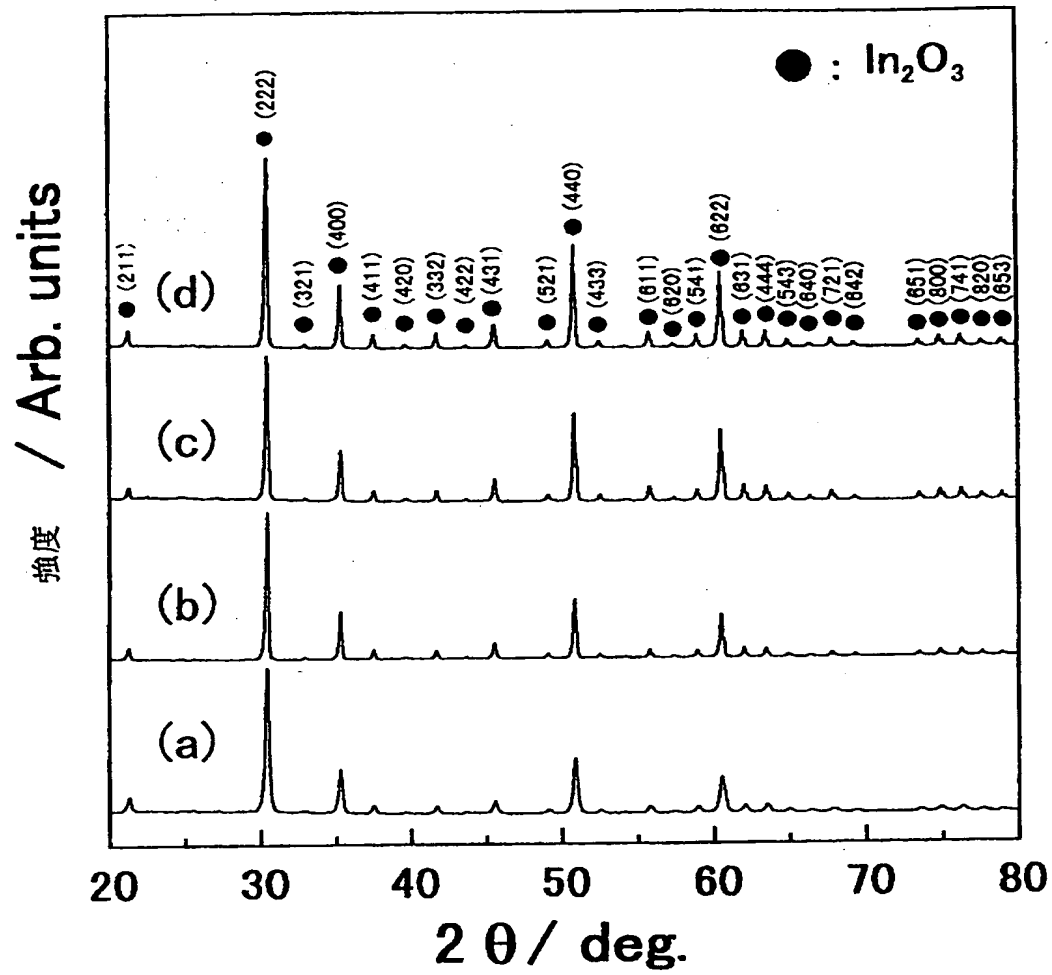
$x = 1.0$ (d) $2.0\ \mu\text{m}$



$x = 0.2$ (e) $1.0\ \mu\text{m}$

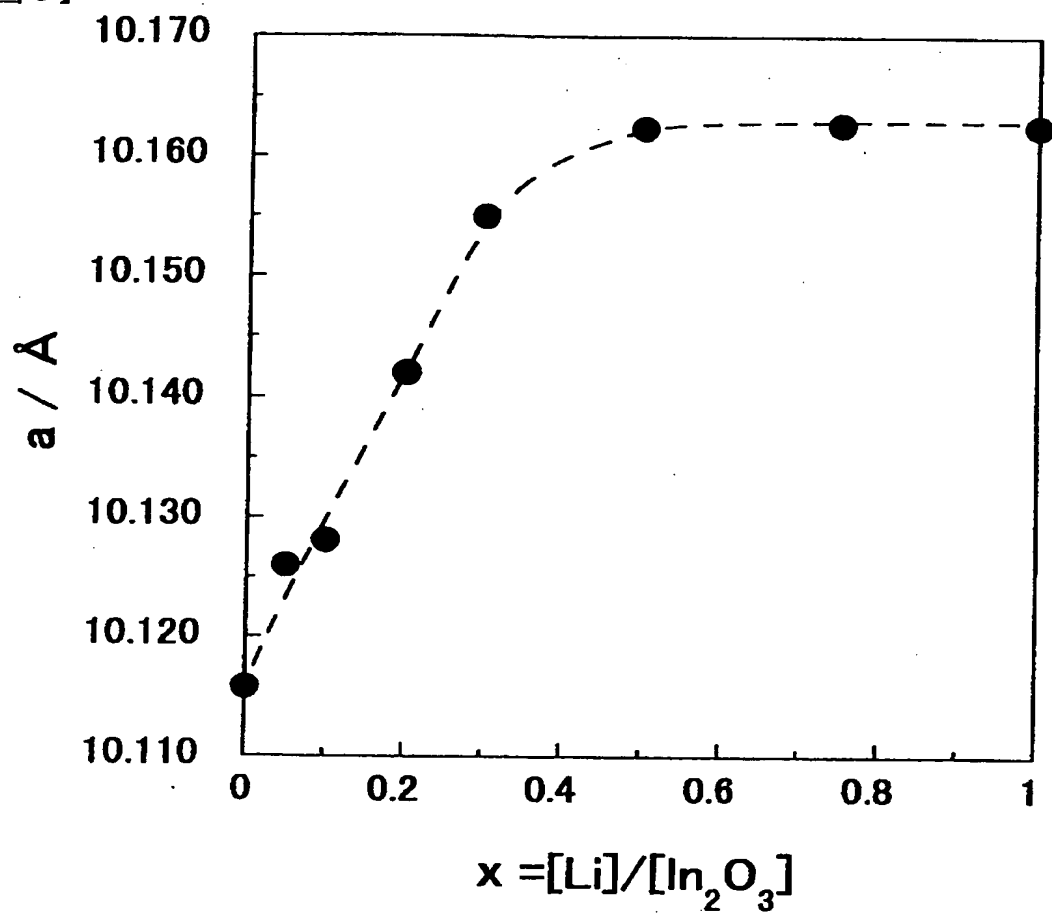
(a)－(d)は $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0, 0.2, 1.0$) の
二次電子(SEM)像 (e)は成長途中の八面体

【図 2】



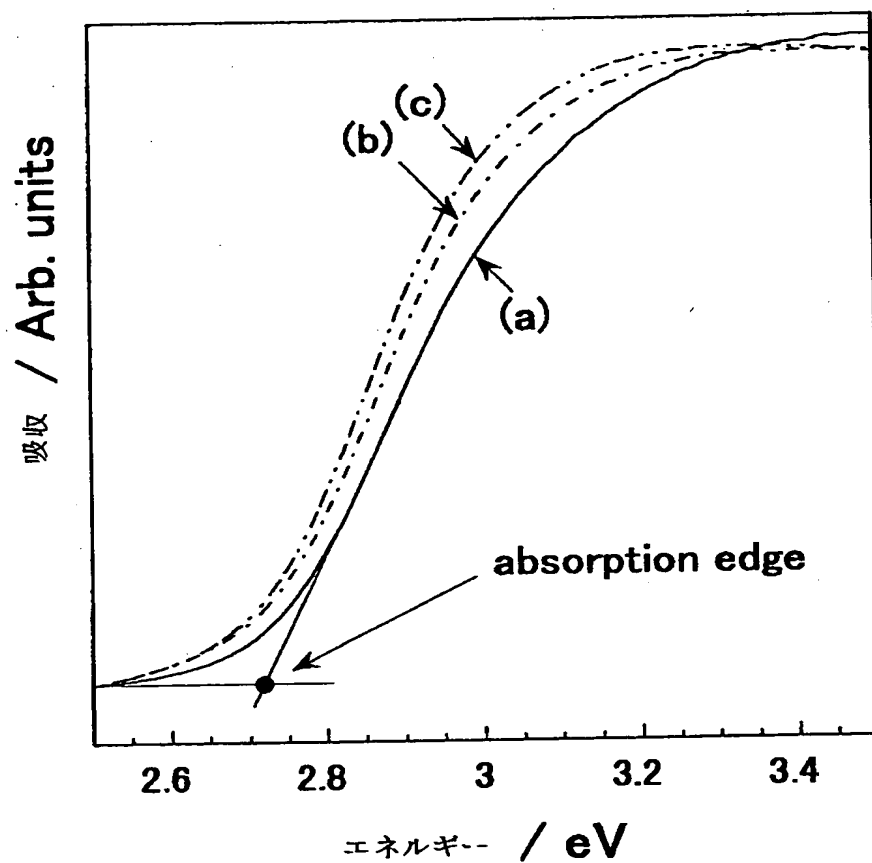
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li } x$ ($x = 0, 0.2, 0.5, 1.0$) に関する
X線回折パターン

【図 3】



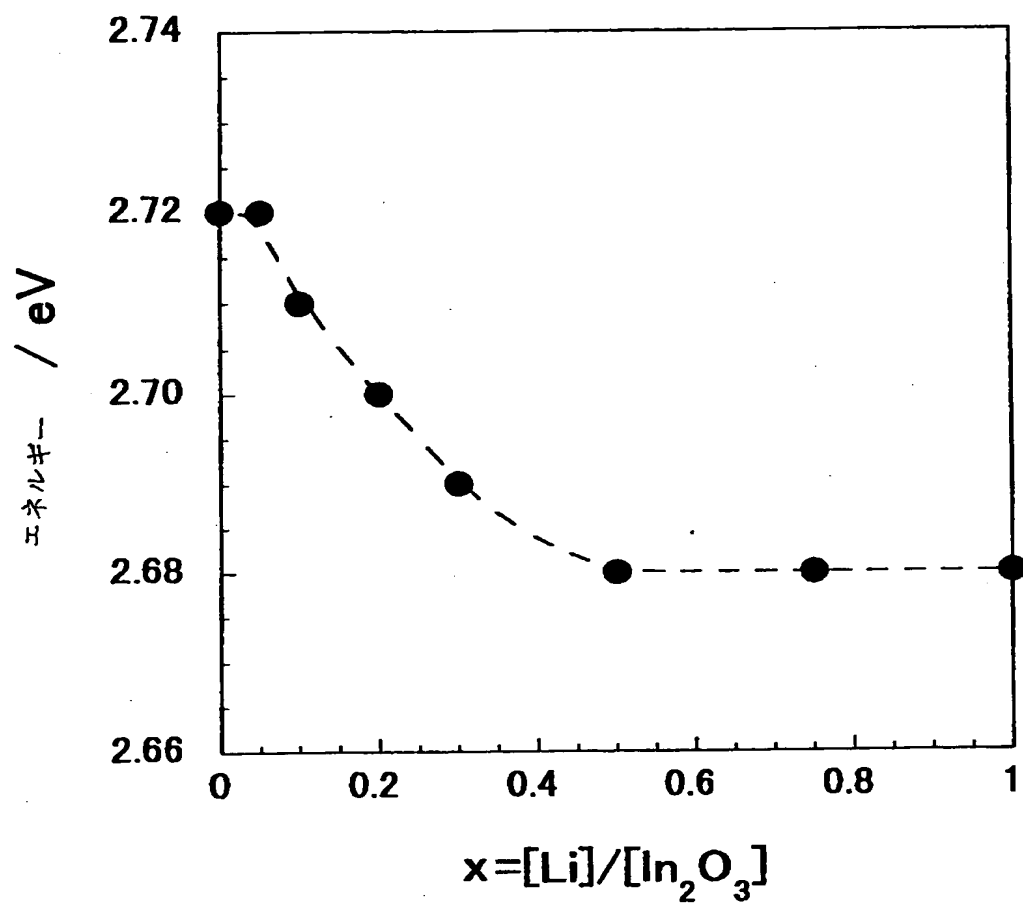
面間隔から求めた各試料の格子定数

【図4】



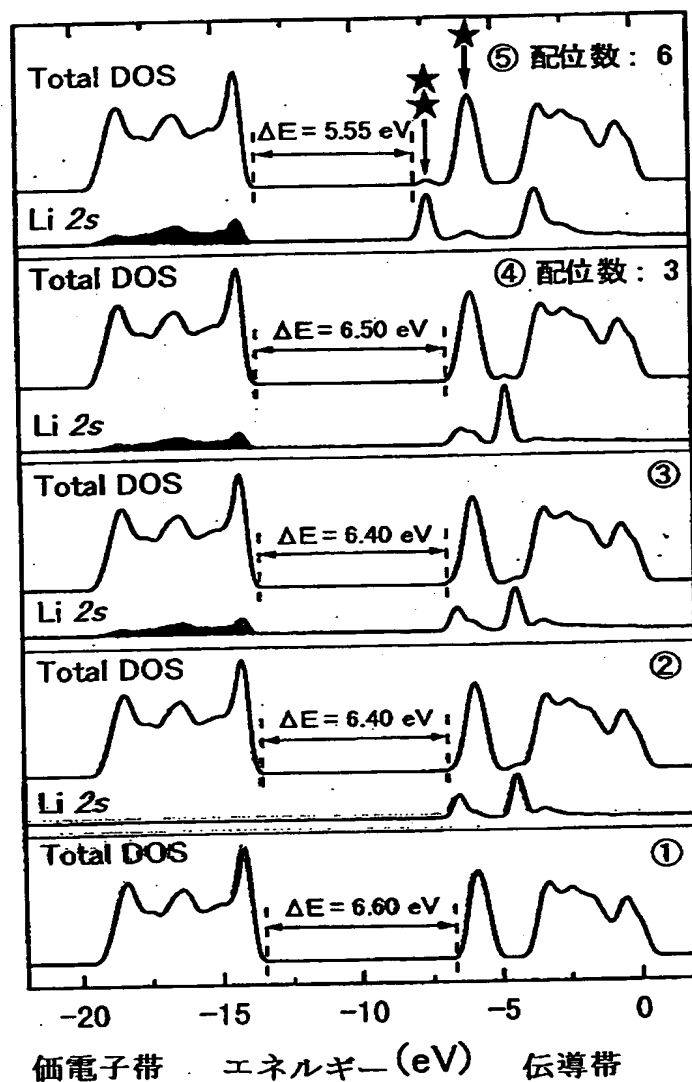
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li } x$ ($x=0, 0.2, 1.0$) の拡散反射スペクトル

【図 5】



添加量と吸収端のシフトの関係

【図 6】



結晶における浸入型ドーパントの位置とそれに対するバンド電子構造。

①は各サイトにLiを添加したIn₂O₃結晶の全状態密度および

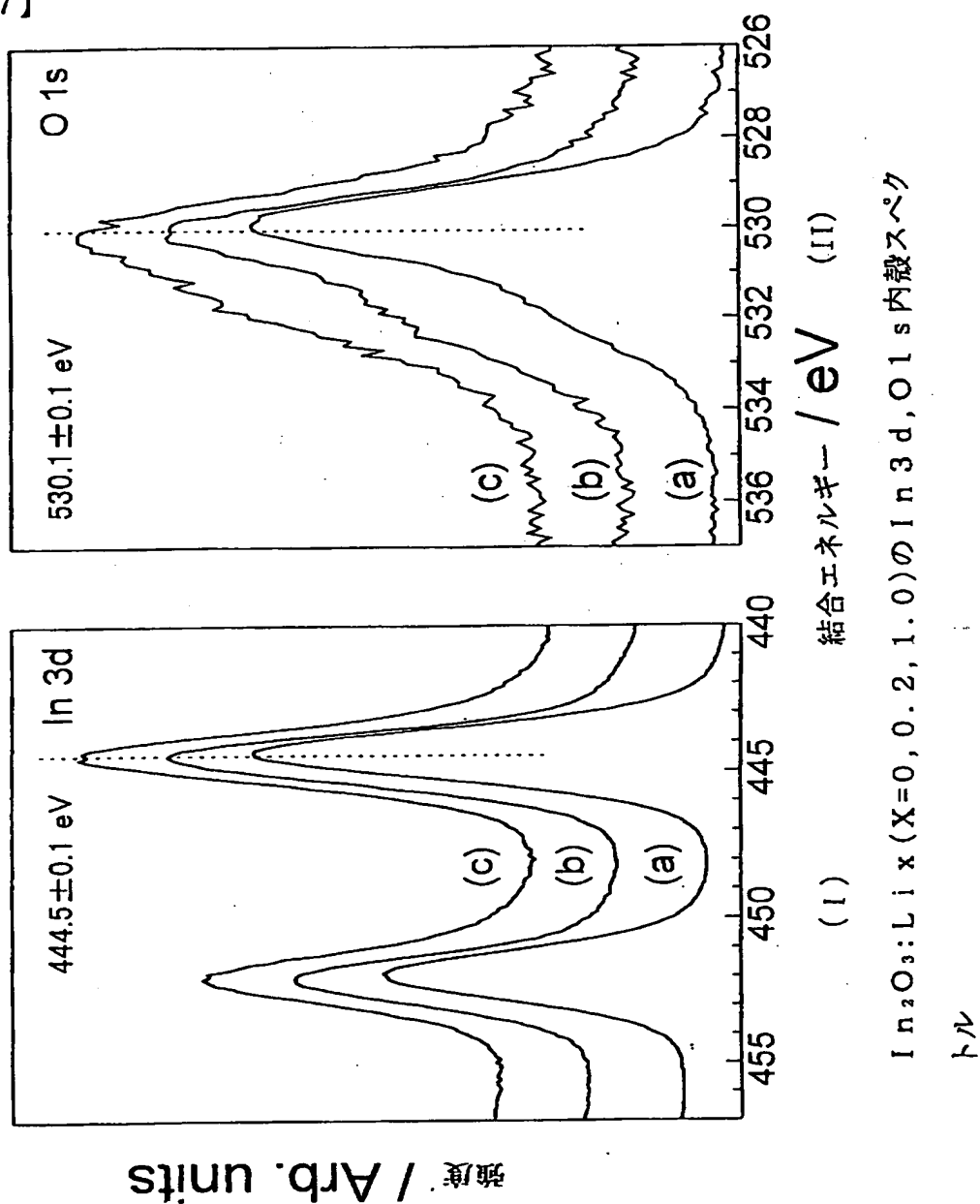
Li 2s軌道の部分状態密度。

②は8aサイトに1個 ③は2つの8aサイトにLiを添加した場合

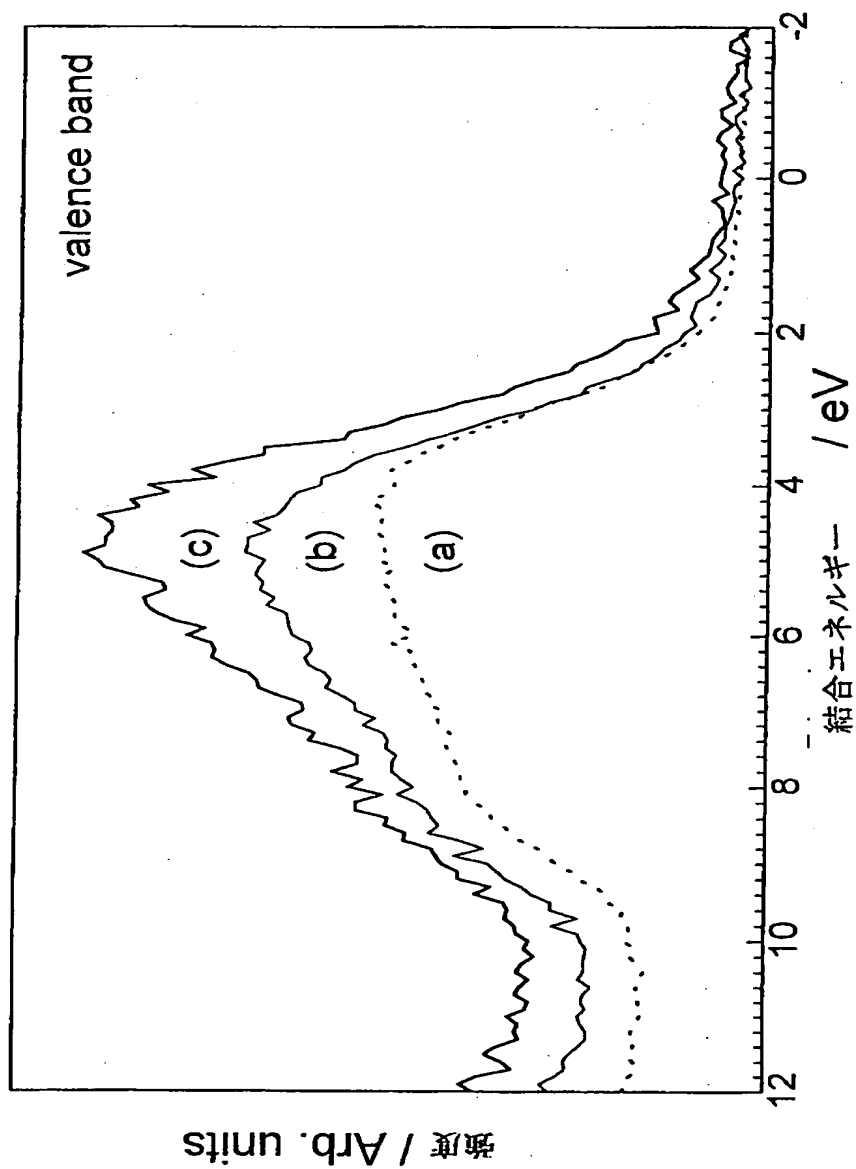
④および⑤は2つの16cサイトにLiを添加した、3配位の場合の

In₂O₃結晶の全状態密度およびLi 2s軌道の部分状態密度。

【図 7】

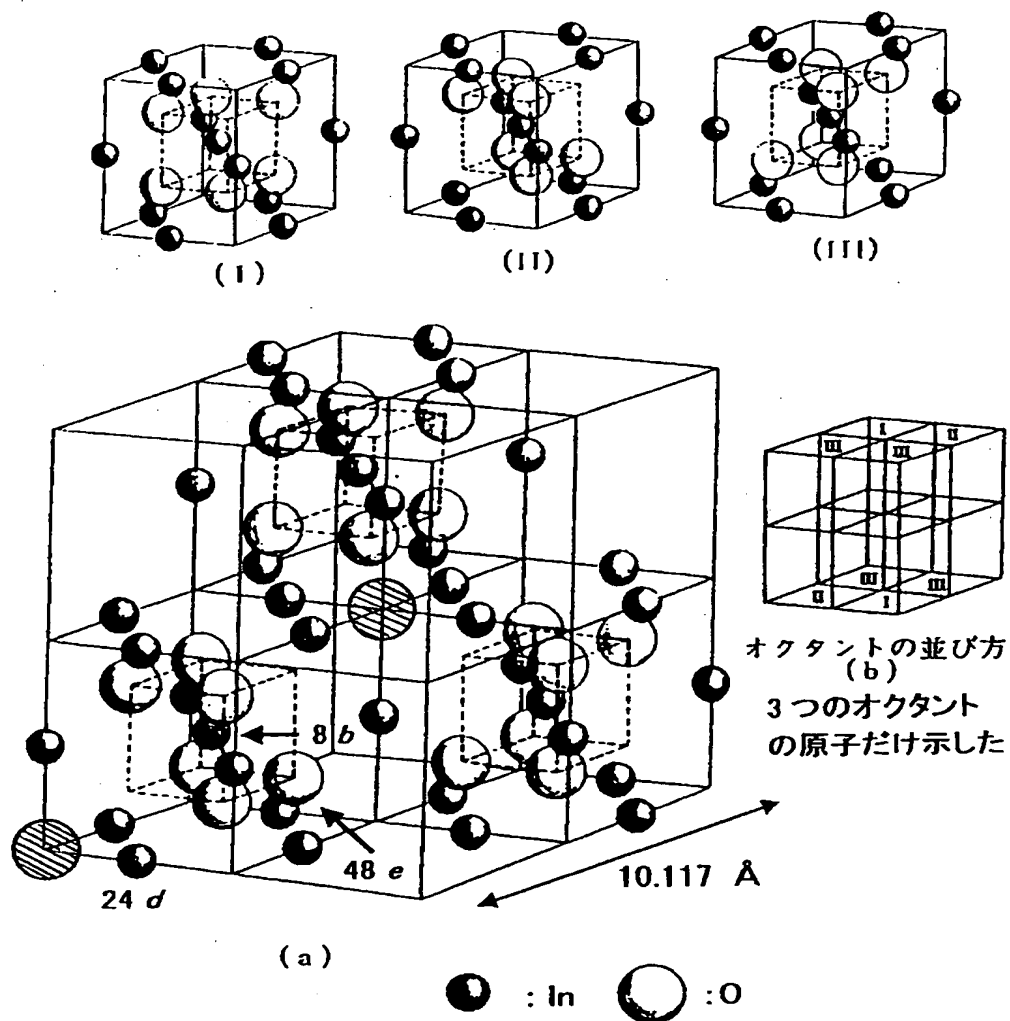


【図 8】



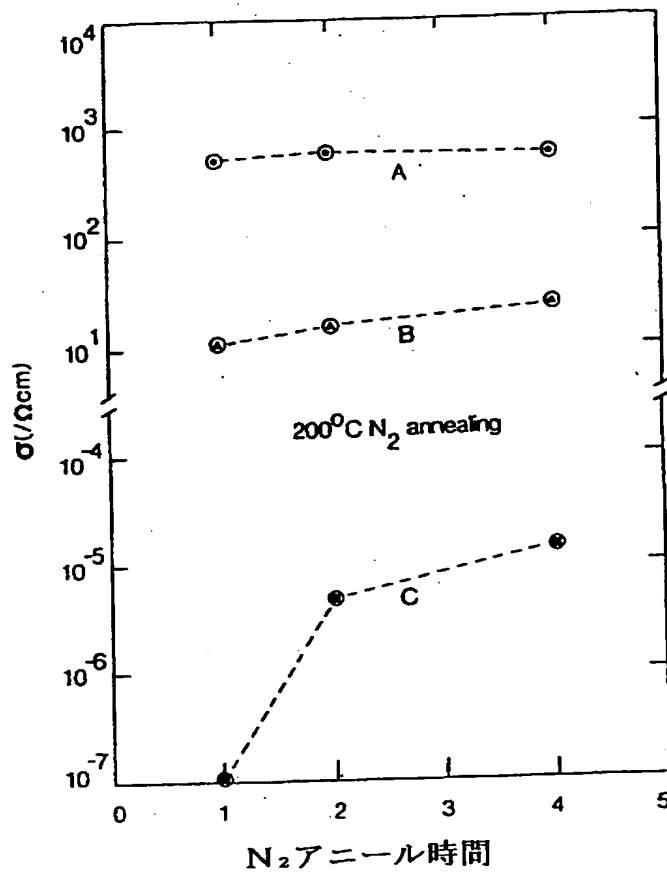
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Li}_x$ ($x=0, 0.2, 1.0$) の価電子帯スペクトル

【図 9】



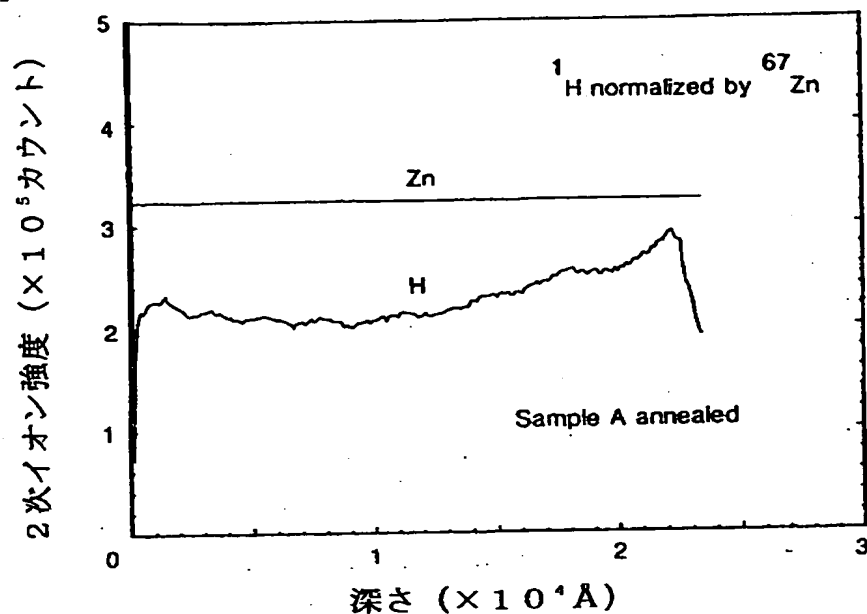
In_2O_3 結晶の空間群は $I a \bar{3}$ であり、C-希土型構造の立方晶単位格子は酸化物イオンが欠けた8個の螢石構造の単位格子の組み合わせから成る。その結晶構造を示す。

【図 10】



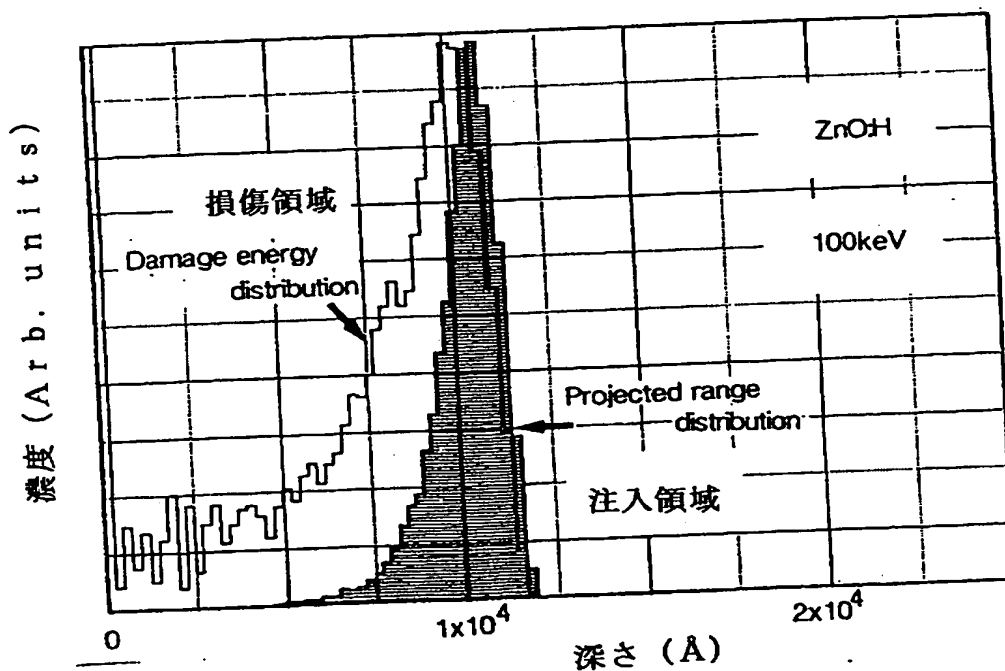
ドーパ量の異なる試料の導電率と 200 度でのアニール時間の関係
 A : 1×10^{17} 、B : 1×10^{16} 、C : 1×10^{15} イオン cm^{-2}

【図 1 1】



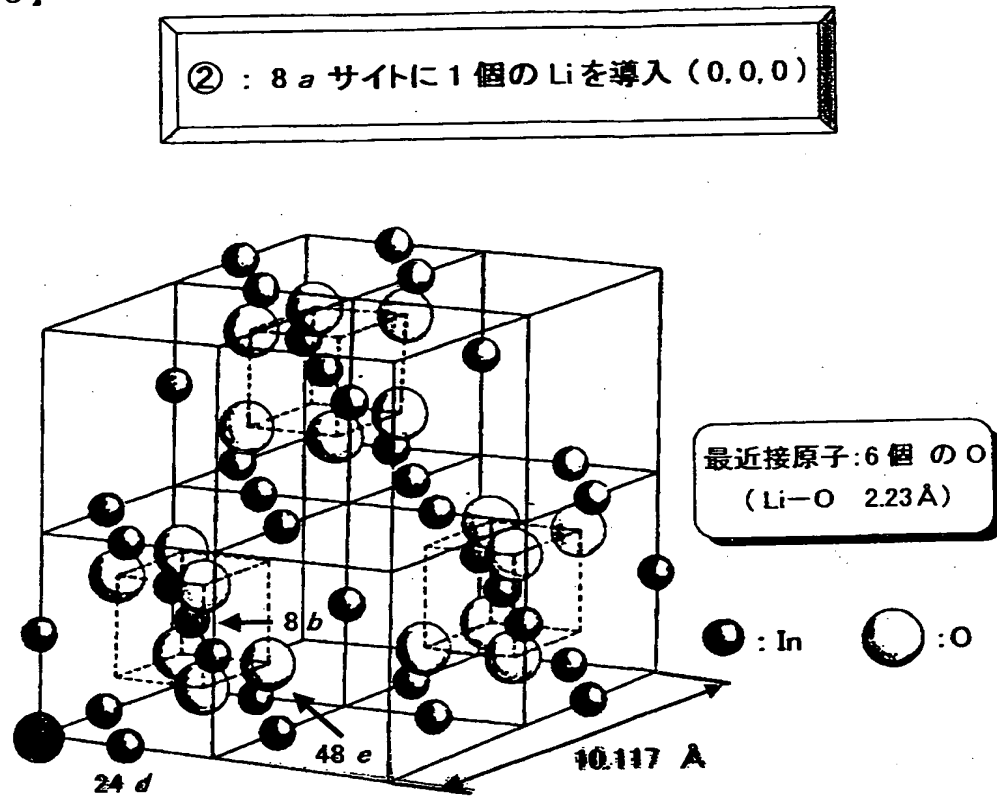
【図 1 2】

4 時間アニールした最大ドーズ量の膜の深さ方向 2 次イオン質量
分析結果



ランダムな粒子衝突を仮定して計算した ZnO 膜中の注入 H 原子深
さ方向分布

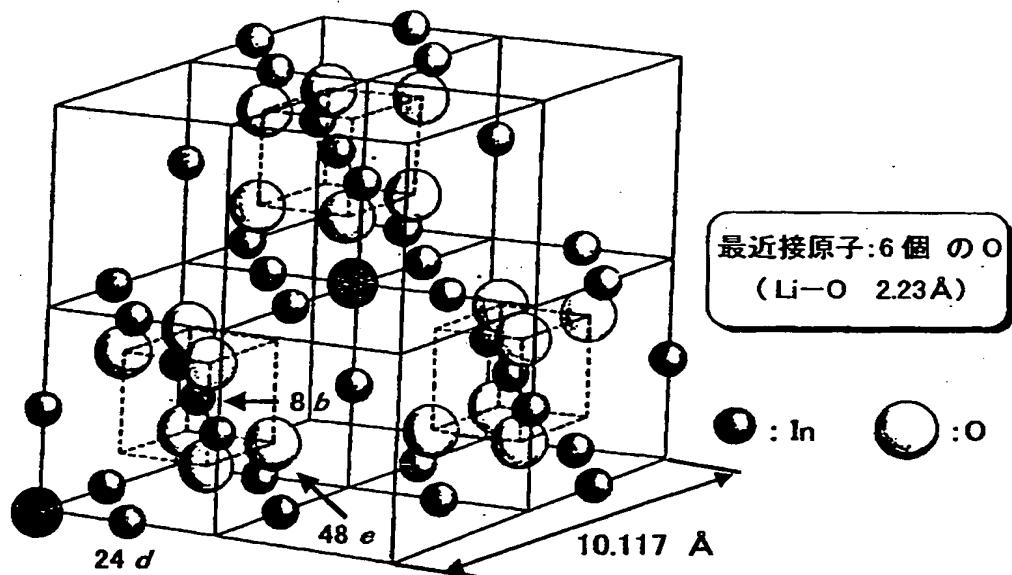
【図 13】



8a サイトに 1 個の Li を導入した In_2O_3 の結晶構造

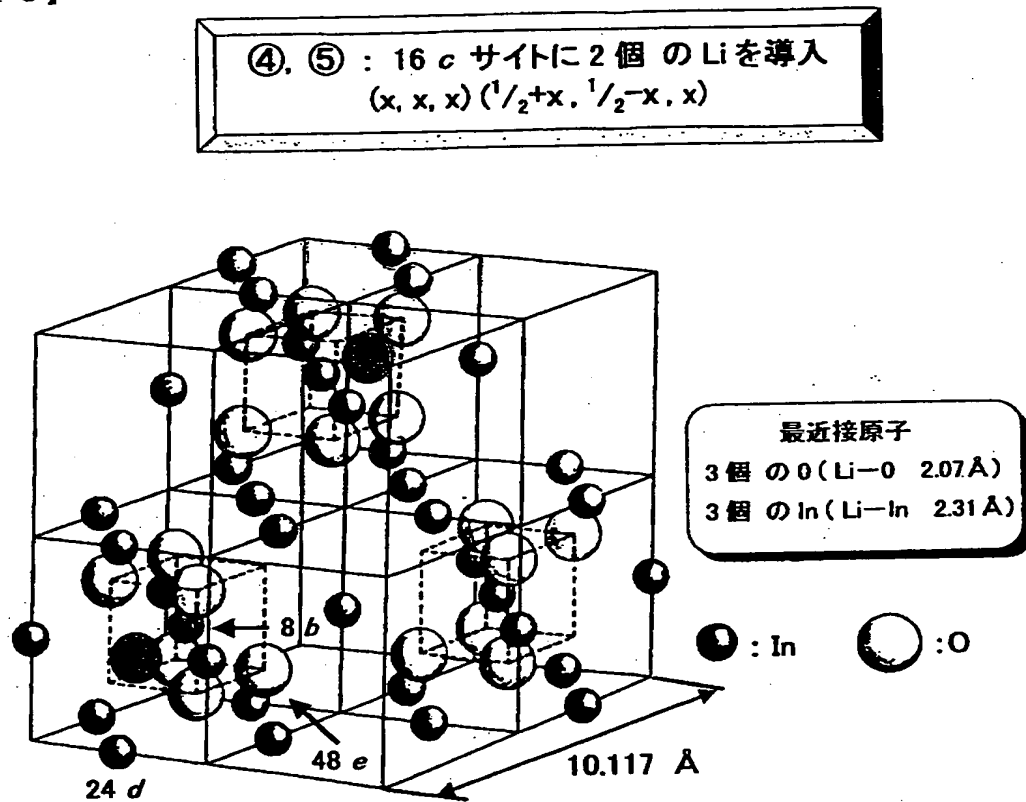
【図 1 4】

③ : 8 a サイトに 2 個 の Li を導入 (0, 0, 0) (1/2, 1/2, 1/2)



8 a サイトに 2 個 の Li を導入した In_2O_3 の結晶構造

【図 15】



16 c サイトに 2 個 の Li を導入した In_2O_3 の結晶構造

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 化学量論比組成の $A_x B_y$ で表される結晶（式中 A は陽イオン、 B は陰イオンである。）の空格子点に、位置的および／または濃度的に制御して原子または前記原子のイオンを添加した化合物を提供すること。

【構成】 一般式 $A_x B_y$ で表される結晶（式中 A は陽イオン、 B は陰イオンであり、 x と y は電氣的に中性な化学量論量比を満たす。）の空格子点に原子 C_z を導入した化合物（ C は化合物 $A_x B_y$ 結晶中の空格子位置に導入さる任意の価数のイオン形成しうる原子であり、 z は零から、 $A_x B_y$ の空格子点濃度に対応する値までをとる。）。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[396020800]

- | | |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1998年 2月24日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 |
| 氏 名 | 科学技術振興事業団 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)